

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-188341

(P2001-188341A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
C 0 8 K 5/42		C 0 8 K 5/42	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-330953(P2000-330953)

(22) 出願日 平成12年10月30日 (2000.10.30)

(31) 優先権主張番号 1999-47623

(32) 優先日 平成11年10月29日 (1999.10.29)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 591024111

現代電子産業株式会社

大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136

-1

(72) 発明者 金 炯 秀

大韓民国京畿道利川市大月面已洞里 現代

アパート 108-1301

(72) 発明者 鄭 載 昌

大韓民国京畿道利川市大月面已洞里 現代

電子社員アパート 107-1304

(74) 代理人 100065215

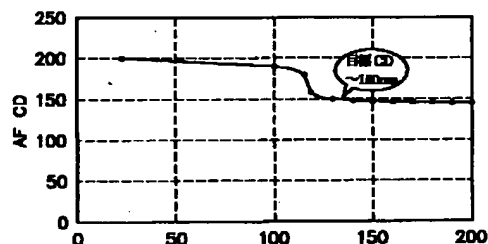
弁理士 三枝 英二 (外8名)

(54) 【発明の名称】 レジストフロー工程用フォトレジスト組成物、及びこれを利用したコンタクトホール形成方法

(57) 【要約】

【課題】 既存のレジストフロー工程でオーバーフロー (over flow) によりコンタクトホールを形成するためのパターンが埋め込まれることを防止する。

【解決手段】 フォトレジスト組成物に、特定温度で硬化される熱硬化剤 (thermal curing agent) を更に含有させる。該熱硬化剤は、熱により酸を発生する熱酸発生剤と熱により硬化される架橋化合物を含む。



フローバック温度 (°C)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトレジスト樹脂、光酸発生剤 (photo acid generator) 及び有機溶媒でなるフォトレジスト組成物において、前記フォトレジスト組成物が熱硬化剤 (thermal curing agent) を更に含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項2】 前記熱硬化剤が、熱酸発生剤 (thermal acid generator) と、特定温度以上で硬化される化合物を含むことを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項3】 前記特定温度以上で硬化される化合物が、架橋化合物 (cross-linking compound) であることを特徴とする請求項2記載のフォトレジスト組成物。

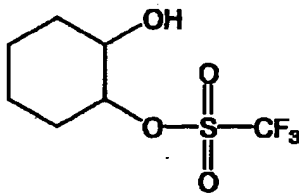
【請求項4】 前記熱酸発生剤が、脱離基 (leaving group) を含むアルコール化合物であることを特徴とする請求項2記載のフォトレジスト組成物。

【請求項5】 前記脱離基が、アルコール化合物のヒドロキシル基の結合位置に隣接した位置に存在することを特徴とする請求項4記載のフォトレジスト組成物。

【請求項6】 前記脱離基が、スルホネート (sulfonate) であることを特徴とする請求項5記載のフォトレジスト組成物。

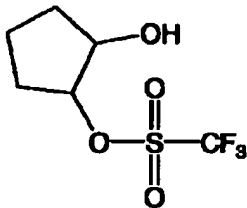
【請求項7】 前記熱酸発生剤が、下記式(1)乃至式(4)で表される化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項2又は6記載のフォトレジスト組成物。

【化1】



(1)

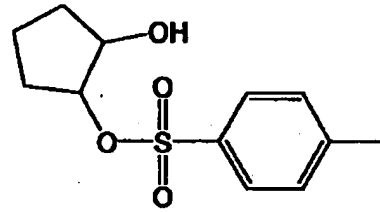
【化2】



(2)

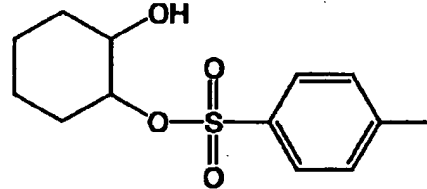
【化3】

2



(3)

10 【化4】



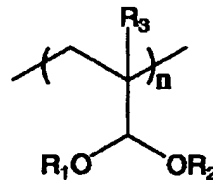
(4)

20 【請求項8】 前記架橋化合物が、アセタール基又はエポキシ基が含まれた化合物であることを特徴とする請求項3記載のフォトレジスト組成物。

【請求項9】 前記アセタール又はエポキシ基が含まれた化合物が、式(5)乃至式(8)で表される化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項8記載のフォトレジスト組成物。

【化5】

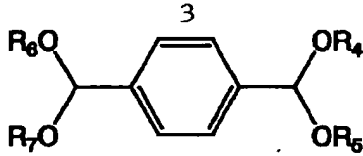
30



(5)

40 【式中、R₁及びR₂は、それぞれ置換又は非置換のC₁ - C₅の直鎖又は分岐鎖アルキルであり、R₃は、水素又はメチルであり、前記式(5)の重合体の分子量は1000乃至5000である。】

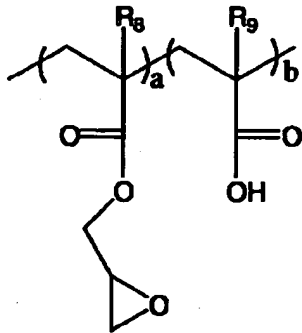
【化6】



(6)

【式中、 R_4 乃至 R_7 は、それぞれ置換又は非置換の C_1 - C_5 の直鎖又は分岐鎖アルキルである。】

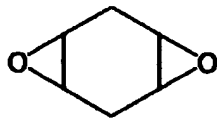
【化7】



(7)

【式中、 R_8 及び R_9 はそれぞれ水素又はメチルであり、 $a : b$ はモル比で0.75 : 0.25であり、式(7)の重合体の分子量は1000乃至5000である。】

【化8】



(8)

【請求項10】前記熱酸発生剤と架橋化合物の総使用量が、フォトレジスト樹脂の重量に対し0.1~50重量%であることを特徴とする請求項2記載のフォトレジスト組成物。

【請求項11】前記熱酸発生剤が、フォトレジスト樹脂に対し0.1~5重量%で含まれることを特徴とする請求項10記載のフォトレジスト組成物。

【請求項12】前記架橋化合物が、フォトレジスト樹脂に対し1~10重量%で含まれることを特徴とする請求項10記載のフォトレジスト組成物。

【請求項13】前記組成物が、レジストフロー工程(resist flow process)に用いられることを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項14】(a) 請求項1記載のフォトレジスト組

成物を利用して1次フォトレジストパターンを形成する段階と；

(b) 前記1次フォトレジストパターンにレジストフロー工程を行い、フォトレジストが熱流動(thermal flow)されるようにして2次フォトレジストパターンを得る段階からなることを特徴とするフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項15】前記(a)段階が、(i)被食刻層上部に、請求項1記載のフォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成する段階と、(ii)リソグラフィ工程により、1次フォトレジストパターンを形成する段階を含むことを特徴とする請求項14記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項16】前記レジストフロー工程が、1次フォトレジストパターンにフォトレジスト樹脂のガラス転移温度以上に熱エネルギーを印加することを特徴とする請求項14記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項17】前記レジストフロー工程が、90~160℃の温度で1次フォトレジストパターンに熱を加えることを特徴とする請求項14記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項18】前記1次及び2次フォトレジストパターンが、コンタクトホール(contact hole)パターンであることを特徴とする請求項14記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項19】請求項14記載の方法により製造された半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【発明の属する技術分野】本発明は、レジストフロー工程(resist flow process)用フォトレジスト組成物及びこれを利用したコンタクトホール(contact hole)の形成方法に関し、より詳しくは、熱により酸を発生する熱酸発生剤(thermal acid generator)と熱により硬化される架橋化合物(cross-linking compound)を含むフォトレジスト組成物、及びこの組成物を利用してオーバーフロー(overflow)によりフォトレジストパターンが埋め込まれるのを防ぐことができるコンタクトホールの形成方法に関するものである。

40 【0002】

【従来の技術】半導体微細パターン形成工程中の一つであるコンタクトホールを形成するとき、露光装置の分解能以上の微細コンタクトホールを形成するための工程技術にレジストフロー工程がある。

【0003】レジストフロー工程は、最近非常な発展を遂げ、現在量産工程に導入中の工程技術であり、露光工程と現像工程を行い露光装置の分解能程度のフォトレジストパターンを形成した後、感光剤のガラス転移温度(glass transition temperature)以上に熱エネルギーを印加し感光剤が熱流動(thermal flow)されるようにする

工程を意味する。このとき、供給された熱エネルギーにより、既に形成されたフォトレジストパターンは元来の大きさを減少する方向に熱流動し、最終的に集積工程に求められる微細コンタクトホールを得ることになる(図1参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このようなレジストフロー工程を導入することにより、前述のように露光装備の解像力以下の微細なパターンを形成することができるようになったが、この工程の最大の欠点は、過度な流動が発生するときパターンが埋め込まれてしまう現象[以下“オーバーフロー(overflow)”と略称する]が現われるという点である。

【0005】これは大部分の感光剤が印加された熱に非常に敏感に反応し温度調節が不適切になったり、或いは流動時間が設定値より長くなり過度な熱流動が発生するためである。このようなオーバーフローの結果、コンタクトホールを形成するためのパターンが埋め込まれる問題が発生する。ベーク温度に伴う最終コンタクトホール大きさを描写したグラフである図2を検討すれば、200nmに形成されたコンタクトホールが約100~140℃でベークされると急激に大きさが縮小されるのを見ることができるが、これは感光剤が微量の温度変化にも急激に熱流動されるためである。

【0006】前述の問題点を解決するため、従来は、熱を印加するベークオーブン(bake oven)の温度の均一度を増加させるか、又はベークオーブンに保持される時間を正確に調節する方法を用いているが、問題はオープン工程の改善程度がオーバーフロー問題を解決する水準ではないということである。

【0007】本発明の目的は、レジストフロー工程に用いられるフォトレジスト組成物、これを利用したフォトレジストパターンの形成方法、及び形成されたフォトレジストパターンを利用してコンタクトホールを形成する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】ここに、本発明者等は、フォトレジスト組成物に熱酸発生剤と特定温度で熱硬化される架橋化合物を含む熱硬化剤を添加すれば、フォトレジスト組成物がベークオーブンで熱流動されているが特定温度に達すると架橋反応が発生しそれ以上のフローが発生しないため、最終コンタクトホール埋込みを防ぐことができるという点を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】前記目的を達成するため、本発明では通常のフォトレジスト組成物に、特定温度以上で熱硬化する熱硬化剤をさらに含ませることにより、フローベーク時に熱エネルギーが過度に印加される場合特定温度以上で架橋反応が発生し、それ以上のフローが発生しないようにするフォトレジスト組成物を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。

【0011】本発明では、先ず、半導体製造工程で微細コンタクトホールを形成するため用いられるレジストフロー用途のフォトレジスト組成物を提供する。

【0012】即ち、本発明では従来のフォトレジスト組成物がレジストフローのため高温熱流動工程を行うとき、過度な流動により高温でパターンが埋め込まれてしまう現象を防ぐためのフォトレジスト組成物を提供するが、これのため、フォトレジスト組成物に熱硬化剤を添加して特定温度以上で硬化が発生し、それ以上のフローが発生しないようにする。

【0013】具体的に本発明では、フォトレジスト樹脂と光酸発生剤(photo acid generator)と有機溶媒でなる通常のフォトレジスト組成物に、熱硬化剤をさらに含むフォトレジスト組成物を提供する。

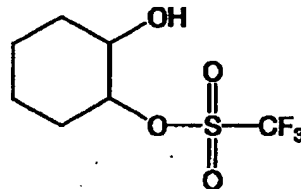
【0014】このとき、熱硬化剤は(i)1以上の熱酸発生剤(thermal acid generator)と、(ii)1以上の特定温度以上で硬化する化合物を含む。

【0015】前記熱酸発生剤には脱離基(leaving group)を含むアルコール化合物を用いることができるが、前記脱離基はアルコール化合物のヒドロキシル基の結合位置に隣接した位置に存在しているのが好ましい。さらに脱離基の好ましい例にはスルホネートがある。

【0016】前記熱酸発生剤は、下記式(1)乃至式(4)の化合物からなる群から選択されるのが好ましい。

【0017】

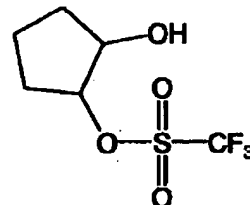
【化9】



(1)

【0018】

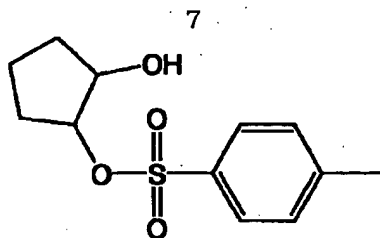
【化10】



(2)

【0019】

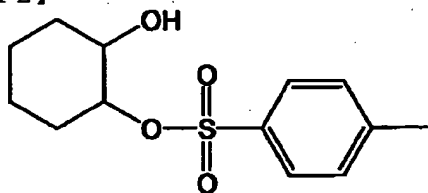
【化11】



(3)

【0020】

【化12】



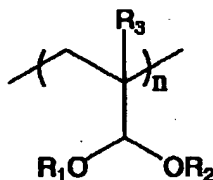
(4)

【0021】さらに、前記特定温度で熱硬化される化合物の例として、架橋化合物 (cross-linking compound) を挙げることができる。

【0022】このような架橋化合物にはアセタール基又はエポキシ基が含まれた化合物を用いるのが好ましく、下記式(5)乃至式(8)の化合物からなる群から選択されるのがさらに好ましい。

【0023】

【化13】



(5)

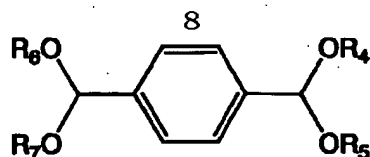
【0024】【式中、R₁及びR₂は、それぞれ置換又は非置換のC₁－C₅の直鎖又は分岐鎖アルキルであり、R₃は水素又はメチルであり、前記式(5)の重合体の分子量は1000乃至5000である。】

【0025】

【化14】

(5)

特開2001-188341

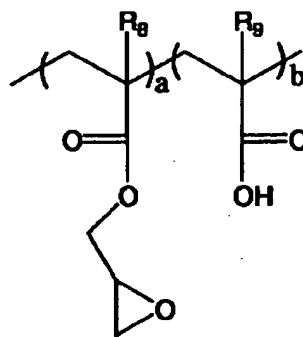


(6)

10 【0026】【式中、R₄乃至R₇は、それぞれ置換又は非置換のC₁－C₅の直鎖又は分岐鎖アルキルである。】

【0027】

【化15】

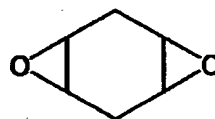


(7)

【0028】【式中、R₈及びR₉は、それぞれ水素又はメチルであり、a : bはモル比で0.75 : 0.25であり、式(7)の重合体の分子量は1000乃至5000である。】

30 【0029】

【化16】



(8)

【0030】前記フォトレジスト組成物で(i) 1以上の熱酸発生剤と、(ii) 1以上の特定温度で熱硬化される化合物の総使用量は、フォトレジスト樹脂の重量に対し0.1～50重量%程度であり、具体的に熱酸発生剤はフォトレジスト樹脂に対し0.1～5重量%で含まれ、架橋化合物はフォトレジスト樹脂に対し1～10重量%で含まれるのが好ましい。

【0031】一方、前記通常のフォトレジスト組成物で、フォトレジスト樹脂は化学増幅型フォトレジスト樹脂(chemically amplified photoresist resin)であれば何でも用いることができる。

50 【0032】さらに光酸発生剤としては、ジフェニル沃

素塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル沃素塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニル沃素塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメチルフェニルトリフレート、ジフェニルパラトルエニルトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルトリフレート、ジフェニルパラメチルフェニルトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートからなる群から選択されたものを一つ又は二つ以上用いるのが好ましく、有機溶媒はプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、エチルラクテート、メチル 3-メトキシプロピオネート、エチル 3-エトキシプロピオネート、又はシクロヘキサノン等を用いるのが好ましい。

【0033】さらに本発明は、前記本発明のフォトレジスト組成物を用いてレジストフロー工程を導入したフォトレジストパターンの形成方法を提供するが、これは具体的に (a) 被食刻層上部に本発明のフォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成する段階と、 (b) リソグラフィ工程により露光装置の限界解像度以下の1次フォトレジストパターンを形成する段階と、 (c) 前記1次フォトレジストパターンにフローベーク工程を行ってフォトレジストが熱流動されるようにし、2次フォトレジストパターンを得る段階を含む。

【0034】本発明のフォトレジスト組成物を利用してレジストフロー工程を進めるとき、前記(c)段階のフローベーク工程で熱を加えると、熱酸発生剤から酸が発生し、このような酸が触媒の役割を果たして特定温度以上の熱が加わると、フォトレジスト樹脂と架橋化合物が架橋反応を起してフォトレジスト組成物がそれ以上流動しないため、パターンが埋め込まれるのを防ぐことができる。

【0035】前記フローベーク工程ではフォトレジストのガラス転移温度以上に熱エネルギーを印加するが、本発明のフォトレジスト組成物は、大凡90～160℃の温度で架橋反応が生じ、110℃以上、好ましくは130℃以上、より好ましくは140℃以上の温度で架橋反応が発生する。

【0036】一方、本発明で用いられるフォトレジスト組成物には前記で言及した架橋化合物以外にも、特定温度で架橋反応が発生する化学架橋剤は何でも添加することができ、架橋の程度は架橋剤の量で調節する。多量の架橋剤を添加すれば架橋が強くなり、特定温度以上では長時間保持してもそれ以上流動が発生しないようになり、フローされたコンタクトホールは架橋開始温度での大きさをある程度保持することになる(架橋開始温度での大きさから約20%程度以内の減少率を示す)。もし

少量の架橋剤を添加すれば特定温度で架橋が進められるとしても架橋程度が弱い場合、特定温度以上では保持された時間に従って緩やかな速度でパターンの大きさが縮小され、架橋開始温度での大きさよりは遥かに小さなパターンが得られる(図3参照)。

【0037】さらに本発明では、前記で形成されたフォトレジストパターンを利用してコンタクトホールを製造する方法を提供するが、前記(c)段階で形成された2次フォトレジストパターンを食刻マスクにして被食刻層を食刻することによりコンタクトホールを形成することができる。

【0038】本発明ではさらに、前記コンタクトホール形成方法を利用して製造された半導体素子を提供する。

【0039】

【実施例】以下本発明を実施例に基づき詳しく説明する。但し、実施例は発明を例示するのみであり、本発明が下記実施例により限定されるものではない。

【0040】比較例

シネッツ(Shinetsu)社の402R KrF P/Rをウェーハ上にコーティングして100℃で90秒間ベークした。ベーク後0.60NA KrF露光装置(Nikon S201)を利用して露光した。露光後110℃で90秒間再びベークした後、2.38重量% TMAH現像液を利用して現像し、200nmのパターンを得た。

【0041】このパターンを100℃で90秒間焼成してレジストフロー工程を進めたときのコンタクトホールの大きさは図2に示されている。このような方法で110～200℃で90秒間レジストフロー工程を進めたときのコンタクトホールの大きさもまた図2に示した。

【0042】このように、200nmに形成されたパターンが約100～140℃でベークされると急激に大きさが縮小されるのを見ることができるが、これは感光剤が微量の温度変化にも急激に熱流動されるためである。

【0043】実施例1

前記比較例で用いたシネッツ社の402R KrF P/R 100 mlに、前記式(4)の熱酸発生剤0.4gと式(6)の架橋化合物2gを溶解した。このようにして製造された新しいP/Rを利用し前記比較例と同じ条件で200nmパターンを得た。

【0044】このパターンを100℃で90秒間焼成しレジストフロー工程を進めたときのパターンの大きさを図3に示した。このような方法で110～200℃で90秒間レジストフロー工程を進めたときのコンタクトホールの大きさもまた図3に示した。図2とは別に図3では150℃以上の高温工程でもオーバーフローが発生せず安定に150nm大きさにパターンを縮小させることができた。

【0045】

【発明の効果】以上で検討したように、本発明のフォトレジスト組成物を利用すれば、露光装置の解像力以下の微細なコンタクトホールを形成するためのレジストフロ

一工程で、感光剤の過度な流動によりパターンが埋め込まれる現象を防ぐことができ、これとともにベークオープンの一様低下により発生するパターンの大きさを均一化することができ、架橋化合物が添加された感光剤を利用することにより、感光剤の食刻ガスに対する耐性を増進させ食刻選択比が増加する付随的な効果もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的なレジストフロー工程の概略図である。

【図2】レジストフローベーク温度に従いコンタクトホールパターンの大きさが縮小されることを示すグラフで 10

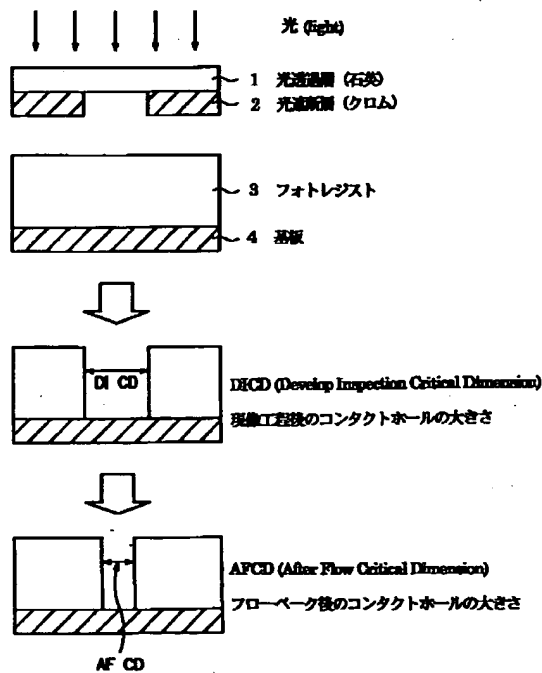
ある。

【図3】本発明のフォトレジスト組成物を利用した場合、レジストフローベーク温度に従いコンタクトホールパターンの大きさが縮小されることを示すグラフである。

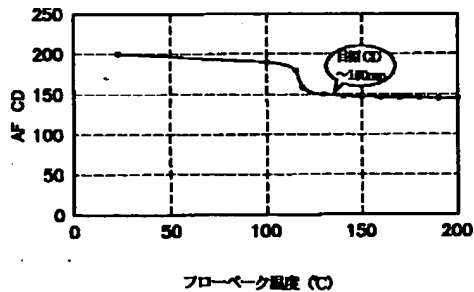
【符号の説明】

- 1 光透過層（石英）
- 2 光遮断層（クロム）
- 3 フォトレジスト
- 4 基板

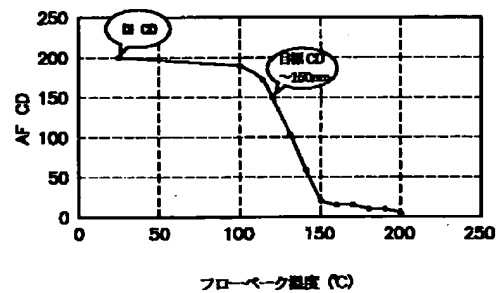
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	キーワード(参考)
G03F 7/40	511	G03F 7/40	511
H01L 21/027		H01L 21/30	570

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-188341

(43)Date of publication of application : 10.07.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
G08K 5/42
G08L101/00
G03F 7/038
G03F 7/039
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-330953

(71)Applicant : HYUNDAI ELECTRONICS IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.2000

(72)Inventor : KIN KEISHU
JUNG JAE CHANG

(30)Priority

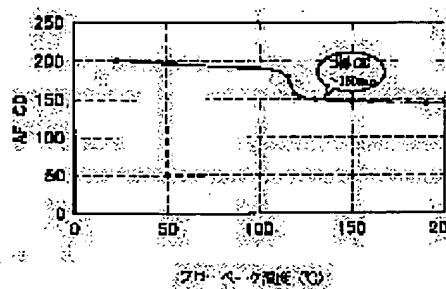
Priority number : 1999 9947623 Priority date : 29.10.1999 Priority country : KR

(54) PHOTORESIST COMPOSITION FOR RESIST FLOW PROCESS AND METHOD FOR FORMING CONTACT HOLE USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the embedding of a patterns for forming a contact by overflow in an existing resist flow process.

SOLUTION: A thermal curing agent which is cured at a specified temperature is further incorporated into a photoresist composition. The thermal curing agent contains a thermal acid generating agent which generates an acid under heat and a crosslinkable compound which is cured by heat.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the formation method of a contact hole (contact hole) of having used the photoresist constituent for resist flow processes (resist flow process), and this. The photoresist constituent containing the bridged compound (cross-linking compound) hardened in more detail by the heat acid generator (thermal acid generator) which generates an acid with heat, and heat, And it is related with the formation method of the contact hole which can prevent a photoresist pattern being embedded by overflow (over flow) using this constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] semiconductor detailed pattern formation -- the time of forming the contact hole which is one in process -- the resolution of exposure equipment -- a resist flow process is in the process technology for forming the above detailed contact hole

[0003] development with a resist flow process extraordinary recently -- accomplishing -- the process technology under introduction at the present mass-production process -- it is -- an exposure process and a development process -- carrying out -- the resolution of exposure equipment -- after forming the photoresist pattern of a grade, heat energy is impressed more than the glass transition temperature (glass transition temperature) of a sensitization agent, and a sensitization agent means the process which a heat flow (thermal flow) is made to be carried out At this time, with the supplied heat energy, the already formed photoresist pattern will carry out a heat flow of the original size in the direction which decrease in number, and will obtain the detailed contact hole for which an accumulation process is finally asked (refer to drawing 1).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the detailed pattern below the resolution of exposure equipment can be formed now as mentioned above by introducing such a resist flow process, the greatest fault of this process is a point that the development [it is called "overflow (over flow)" for short below] where a pattern will be embedded appears, when too much flow occurs.

[0005] This is to react with the heat with which most sensitization agents were impressed very sensitively, for temperature control to become [flow time] longer in becoming unsuitable than the set point, and for too much heat flow to occur. The problem where the pattern for forming a contact hole is embedded occurs as a result of such overflow. Although a size can be seen reduced rapidly if BEKU [drawing 2 which is the graph which described the size of the last contact hole accompanying baking temperature is examined and / the contact hole formed in 200nm / about 100-140 degrees C], this is because a heat flow of the sensitization agent is rapidly carried out also to the temperature change of a minute amount.

[0006] Although the method of adjusting correctly the time which is made increasing conventionally the uniformity coefficient of the temperature of the BEKU oven (bake oven) which impresses heat, or is held at BEKU oven is used in order to solve the above-mentioned trouble, I hear that the improvement grade of an oven process is not the level which solves an overflow problem, and a problem has it.

[0007] The purpose of this invention is offering the formation method of the photoresist constituent used for a resist flow process, and the photoresist pattern using this, and the method of forming a contact hole using the formed photoresist pattern.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Since crosslinking reaction will occur and the flow beyond it will not occur if it reaches to specific temperature while a heat flow of the photoresist constituent is carried out in BEKU oven here, if this invention person etc. adds a heat acid generator and the heat-curing agent containing the bridged compound which heat-hardens at specific temperature to a photoresist constituent, the point that the last contact hole pad can be prevented is found out, and it came to complete this invention.

[0009] In order to attain the aforementioned purpose, in this invention, the photoresist constituent crosslinking reaction generates above specific temperature when heat energy is impressed too much at the time of flow BEKU, and it is made for the flow beyond it not to generate is offered by including further the heat-curing agent which heat-hardens above specific temperature in the usual photoresist constituent.

[0010]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0011] In this invention, the photoresist constituent of a resist flow use first used in order to form a detailed contact hole by the semiconductor manufacturing process is offered.

[0012] That is, although the photoresist constituent for preventing the phenomenon in which a pattern will be embedded by too much flow at an elevated temperature is offered in this invention when performing an elevated-temperature heat flow process, since the conventional photoresist constituent is a resist flow, a heat-curing agent is added to a photoresist constituent, hardening occurs above specific temperature, and it is made for the flow beyond it not to occur for this.

[0013] By this invention, the photoresist constituent which contains a heat-curing agent in the usual photoresist constituent which becomes by the photoresist resin, the photo-oxide generating agent (photo acid generator), and the organic solvent further is offered concretely.

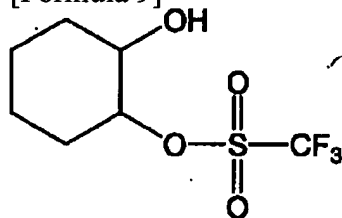
[0014] At this time, a heat-curing agent contains the compound hardened above the heat acid generator beyond (i)1 (thermal acid generator), and the specific temperature beyond (ii)1.

[0015] Although the alcoholic compound containing a leaving group (leaving group) can be used for the aforementioned heat acid generator, as for the aforementioned leaving group, it is desirable to exist in the position contiguous to the joint position of the hydroxyl of an alcoholic compound. There is sulfonate in an example with a still more desirable leaving group.

[0016] As for the aforementioned heat acid generator, it is desirable to be chosen from the group which consists of a compound of the following formula (1) or a formula (4).

[0017]

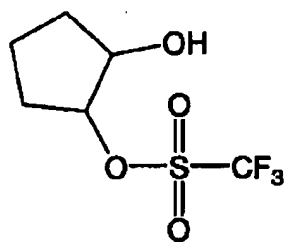
[Formula 9]



(1)

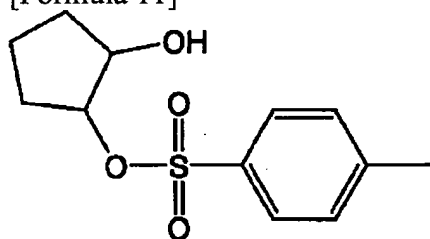
[0018]

[Formula 10]



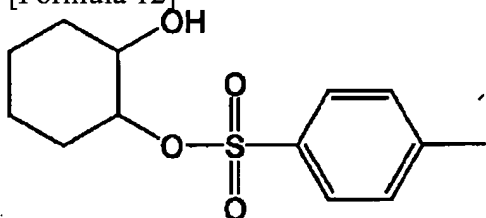
(2)

[0019]
[Formula 11]



(3)

[0020]
[Formula 12]

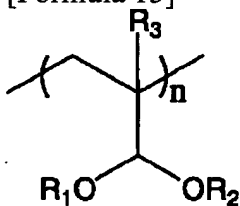


(4)

[0021] Furthermore, a bridged compound (cross-linking compound) can be mentioned as an example of the compound which heat-hardens at the aforementioned specific temperature.

[0022] It is desirable to use for such a bridged compound the compound with which the acetal machine or the epoxy group was contained, and it is still more desirable to be chosen from the group which consists of a compound of the following formula (5) or a formula (8).

[0023]
[Formula 13]

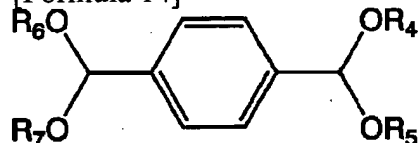


(5)

[0024] [-- R1 and R2 are substitution, the straight chain of unsubstituted C1-C5, or a branched chain alkyl among a formula, respectively, R3 is hydrogen or a methyl, and the molecular weight of the polymer of the aforementioned formula (5) is 1000 or 5000]

[0025]

[Formula 14]

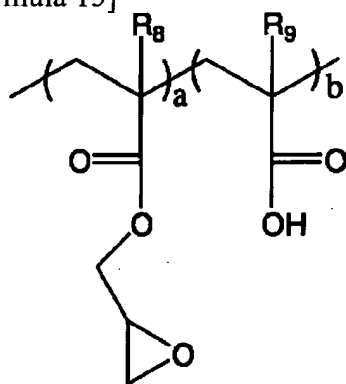


(6)

[0026] [-- R4 or R7 is substitution, the straight chain of unsubstituted C1-C5, or a branched chain alkyl among a formula, respectively]

[0027]

[Formula 15]

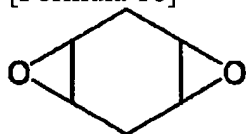


(7)

[0028] [-- R8 and R9 are hydrogen or a methyl among a formula, respectively, a:b is 0.75:0.25 in a mole ratio, and the molecular weight of the polymer of a formula (7) is 1000 or 5000]

[0029]

[Formula 16]



(8)

[0030] The amount of the total used of the compound which heat-hardens at the heat acid generator beyond (i)1 and the specific temperature beyond (ii)1 with the aforementioned photoresist constituent is about 0.1 - 50 % of the weight to the weight of a photoresist resin, a heat acid generator is concretely contained at 0.1 - 5 % of the weight to a photoresist resin, and, as for a bridged compound, it is desirable

to be contained at 1 - 10 % of the weight to a photoresist resin.

[0031] On the other hand, with the aforementioned usual photoresist constituent, if a photoresist resin is a chemistry amplification type photoresist resin (chemically amplified photoresist resin), it can be used anything.

[0032] Furthermore as a photo-oxide generating agent, diphenyl iodine-salt hexafluorophosphate, Diphenyl iodine-salt hexafluoroarsenate, diphenyl iodine-salt hexafluoroantimonate, Diphenyl PARAMETOKISHI phenyl triflate, diphenyl PARATORU enyl triflate, Diphenyl PARAISO buthylphenyl triflate, diphenyl parlor t-buthylphenyl triflate, Triphenylsulfonium hexafluorophosphate, triphenylsulfonium hexafluoroarsenate, Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, triphenylsulfonium triflate, It is desirable one or to use two or more, and; organic solvent what was chosen from the group which consists of dibutyl naphthyl sulfonium triflate And propylene-glycol methyl-ether acetate, A propylene-glycol methyl ether, ethyllactate, methyl 3-methoxy propionate, ethyl It is desirable to use 3-ethoxy propionate or a cyclohexanone.

[0033] Furthermore, although this invention offers the formation method of the photoresist pattern which introduced the resist flow process using the photoresist constituent of the aforementioned this invention The stage which this applies the photoresist constituent of this invention to the etched [(a)] layer upper part concretely, and forms a photoresist film, (b) The stage which forms the primary photoresist pattern below the marginal resolution of exposure equipment according to a lithography process, (c) A flow BEKU process is performed to the primary aforementioned photoresist pattern, a heat flow is made to be carried out and a photoresist includes the stage of obtaining secondary photoresist patterns.

[0034] If heat is applied at the flow BEKU process of the aforementioned (c) stage when advancing a resist flow process using the photoresist constituent of this invention, an acid will be generated from a heat acid generator, and it can prevent embedding a pattern, since a photoresist resin and a bridged compound cause crosslinking reaction and a photoresist constituent does not flow any more, if the heat more than specific temperature can be added sure enough by such acid in the role of a catalyst.

[0035] Although heat energy is impressed at the aforementioned flow BEKU process more than the glass transition temperature of a photoresist, crosslinking reaction arises at the temperature of 90-160 degrees C about, and crosslinking reaction generates more preferably 110 degrees C or more of 130 degrees C or more of photoresist constituents of this invention at the temperature of 140 degrees C or more.

[0036] Any chemistry cross linking agent which crosslinking reaction generates at specific temperature besides the bridged compound which, on the other hand, mentioned above the photoresist constituent used by this invention can be added, and the grade of bridge formation is adjusted in the amount of a cross linking agent. If a lot of cross linking agents are added, bridge formation will become strong, and above specific temperature, even if it holds for a long time, more than it, a flow will cease to occur and, as for the contact hole by which the flow was carried out, will hold the size in bridge formation start temperature to some extent (less than about about 20% of percentage reduction is shown from the size in bridge formation start temperature). According to the time held above specific temperature since the bridge formation grade was weak though bridge formation was advanced at specific temperature, if the little cross linking agent was added, the size of a pattern is reduced at a loose speed, and a pattern far smaller than the size in bridge formation start temperature is obtained (refer to drawing 3).

[0037] Furthermore, by this invention, although the method of manufacturing a contact hole using the photoresist pattern formed above is offered, a contact hole can be formed by using as an etching mask the secondary photoresist patterns formed in the aforementioned (c) stage, and etching an etched layer.

[0038] In this invention, the semiconductor device manufactured using the aforementioned contact hole formation method is offered further.

[0039]

[Example] this invention is explained in detail based on an example below. However, it is only that an example illustrates invention and this invention is not limited by the following example.

[0040] BEKU [402 R KrF P/R of example SHINETTSU (Shinetsu) of comparison was coated on the

wafer, and / 100 degrees C] for 90 seconds. It exposed using after [BEKU] 0.60NA KrF exposure equipment (Nikon S201). After BEKU [110 degrees C] for 90 seconds after exposure again, negatives were developed 2.38% of the weight using the TMAH developer, and the 200nm pattern was obtained. [0041] The size of the contact hole when calcinating this pattern for 90 seconds at 100 degrees C, and advancing a resist flow process is shown in drawing 2 . The size of the contact hole when advancing a resist flow process for 90 seconds at 110-200 degrees C by such method was also shown in drawing 2 . [0042] Thus, although a size can be seen reduced rapidly if BEKU [the pattern formed in 200nm / about 100-140 degrees C], this is because a heat flow of the sensitization agent is rapidly carried out also to the temperature change of a minute amount.

[0043] 0.4g of heat acid generators of the aforementioned formula (4) and 2g of bridged compounds of a formula (6) were dissolved in 402 R KrF P/R 100ml of SHINETTSU which used in the example of the example 1 aforementioned comparison. Thus, manufactured new P/R was used and 200nm pattern was obtained on the same conditions as the aforementioned example of comparison.

[0044] The size of the pattern when calcinating this pattern for 90 seconds at 100 degrees C, and advancing a resist flow process was shown in drawing 3 . The size of the contact hole when advancing a resist flow process for 90 seconds at 110-200 degrees C by such method was also shown in drawing 3 . Overflow was not able to occur but the pattern was able to be made to reduce to 150nm size stably also at an elevated-temperature process 150 degrees C or more apart from drawing 2 at drawing 3 .

[0045]

[Effect of the Invention] If the photoresist constituent of this invention is used as inquired above, at the resist flow process for forming the detailed contact hole below the resolution of exposure equipment The phenomenon in which a pattern is embedded by too much flow of a sensitization agent can be prevented. The size of the pattern generated by the uniformity coefficient fall of BEKU oven with this can be equalized, and there is a subordinate effect which is made to increase the resistance over the etching gas of a sensitization agent, and an etching selection ratio increases by using the sensitization agent by which the bridged compound was added.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photoresist constituent characterized by the aforementioned photoresist constituent containing a heat-curing agent (thermal curing agent) further in the photoresist constituent which becomes by the photoresist resin, the photo-oxide generating agent (photo acid generator), and the organic solvent.

[Claim 2] The photoresist constituent according to claim 1 with which the aforementioned heat-curing agent is characterized by including a heat acid generator (thermal acid generator) and the compound hardened above specific temperature.

[Claim 3] The photoresist constituent according to claim 2 with which the compound hardened above the aforementioned specific temperature is characterized by being a bridged compound (cross-linking compound).

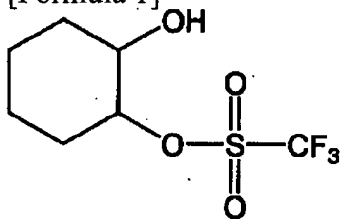
[Claim 4] The photoresist constituent according to claim 2 characterized by the aforementioned heat acid generator being an alcoholic compound containing a leaving group (leaving group).

[Claim 5] The photoresist constituent according to claim 4 characterized by the aforementioned leaving group existing in the position contiguous to the joint position of the hydroxyl of an alcoholic compound.

[Claim 6] The photoresist constituent according to claim 5 with which the aforementioned leaving group is characterized by being sulfonate (sulfonate).

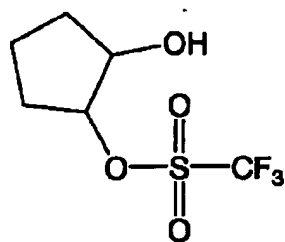
[Claim 7] The photoresist constituent according to claim 2 or 6 characterized by being chosen from the group which the aforementioned heat acid generator becomes from the compound expressed with the following formula (1) or a formula (4).

[Formula 1]



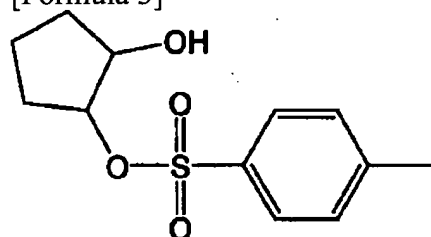
(1)

[Formula 2]



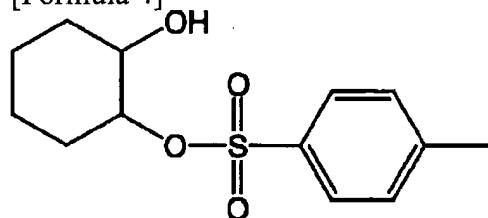
(2)

[Formula 3]



(3)

[Formula 4]

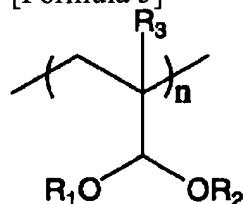


(4)

[Claim 8] The photoresist constituent according to claim 3 characterized by the aforementioned bridged compound being a compound with which the acetal machine or the epoxy group was contained.

[Claim 9] The photoresist constituent according to claim 8 characterized by being chosen from the group which the compound with which the aforementioned acetal or the epoxy group was contained becomes from the compound expressed with a formula (5) or a formula (8).

[Formula 5]

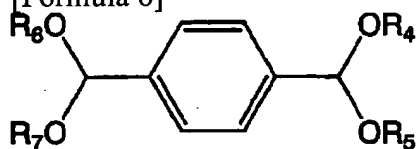


(5)

[-- R1 and R2 are substitution, the straight chain of unsubstituted C1-C5, or a branched chain alkyl among a formula, respectively, R3 is hydrogen or a methyl, and the molecular weight of the polymer of

the aforementioned formula (5) is 1000 or 5000]

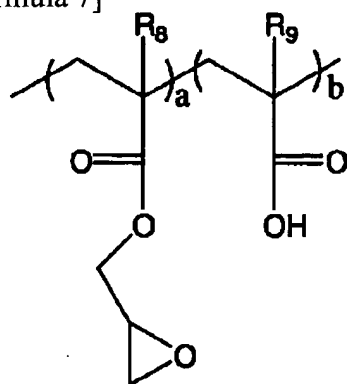
[Formula 6]



(6)

[-- R4 or R7 is substitution, the straight chain of unsubstituted C1-C5, or a branched chain alkyl among a formula, respectively]

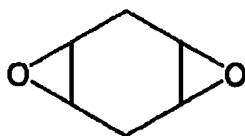
[Formula 7]



(7)

[-- R8 and R9 are hydrogen or a methyl among a formula, respectively, a:b is 0.75:0.25 in a mole ratio, and the molecular weight of the polymer of a formula (7) is 1000 or 5000]

[Formula 8]



(8)

[Claim 10] The photoresist constituent according to claim 2 with which the amount of the total used of the aforementioned heat acid generator and a bridged compound is characterized by being 0.1 - 50 % of the weight to the weight of a photoresist resin.

[Claim 11] The photoresist constituent according to claim 10 with which the aforementioned heat acid generator is characterized by being contained at 0.1 - 5 % of the weight to a photoresist resin.

[Claim 12] The photoresist constituent according to claim 10 with which the aforementioned bridged compound is characterized by being contained at 1 - 10 % of the weight to a photoresist resin.

[Claim 13] The photoresist constituent according to claim 1 characterized by using the aforementioned constituent for a resist flow process (resist flow process).

[Claim 14] (a) The stage and; which form a primary photoresist pattern using a photoresist constituent

according to claim 1.

(b) The formation method of the photoresist pattern characterized by the bird clapper from the stage of obtaining secondary photoresist patterns as a resist flow process is performed to the primary aforementioned photoresist pattern and a heat flow (thermal flow) of the photoresist is carried out.

[Claim 15] The formation method of the stage where the aforementioned (a) stage applies a photoresist constituent according to claim 1 to the etched [(i)] layer upper part, and forms a photoresist film in it, and the photoresist pattern according to claim 14 characterized by including the stage which forms a primary photoresist pattern according to (ii) lithography process.

[Claim 16] The formation method of a photoresist pattern according to claim 14 that the aforementioned resist flow process is characterized by impressing heat energy to a primary photoresist pattern more than the glass transition temperature of a photoresist resin.

[Claim 17] The formation method of a photoresist pattern according to claim 14 that the aforementioned resist flow process is characterized by applying heat to a primary photoresist pattern at the temperature of 90-160 degrees C.

[Claim 18] The formation method of a photoresist pattern according to claim 14 that the aforementioned primary secondary photoresist patterns are characterized by being a contact hole (contact hole) pattern.

[Claim 19] The semiconductor device manufactured by the method according to claim 14.

[Translation done.]